

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11102705 A**

(43) Date of publication of application: **13.04.99**

(51) Int. Cl
H01M 4/58
H01M 4/02
H01M 4/62
H01M 10/40

(21) Application number: **10214603**

(22) Date of filing: **29.07.98**

(30) Priority: **29.07.97 JP 09203495**

(71) Applicant: **SONY CORP**

(72) Inventor: **IMOTO HIROSHI**
YAMADA SHINICHIRO

(54) **NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL, AND
NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY
BATTERY USING THE SAME**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the Li dope/de-doping capacity, and to increase the capacity of a secondary battery by providing a compound containing at least one of Si, Ge and Sn, and N and O.

SOLUTION: A compound to be used for a negative electrode material is expressed by a general formula

of $M_xN_yO_z$. M is at least one element from among Si, Ge and Sn, and inequalities $1.4 < x < 2.1$, $1.4 < y < 2$, $0.9 < z < 1.6$ are satisfied. An embodiment of the compound includes Si_2N_2O , Ge_2N_2O , and Sn_2N_2O . Alkaline metal or alkaline-earth metal such as Li, Na, K, Mg, Ca and Al may be added to this compound. For example, a part of Si can be replaced as in Al like $Si_{2-x}Al_xN_{2-x}O_{1+x}$. A part of tetravalent element is replaced by other monovalent to trivalent elements to improve conductivity.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-102705

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月13日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 M 4/58
4/02
4/62
10/40

H 0 1 M 4/58
4/02
4/62
10/40

D

Z

Z

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平10-214603

(22) 出願日 平成10年(1998) 7月29日

(31) 優先権主張番号 特願平9-203495

(32) 優先日 平9(1997) 7月29日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川 6 丁目 7 番35号

(72) 発明者 井本 浩

東京都品川区北品川 6 丁目 7 番35号 ソニ
ー株式会社内

(72) 発明者 山田 心一郎

東京都品川区北品川 6 丁目 7 番35号 ソニ
ー株式会社内

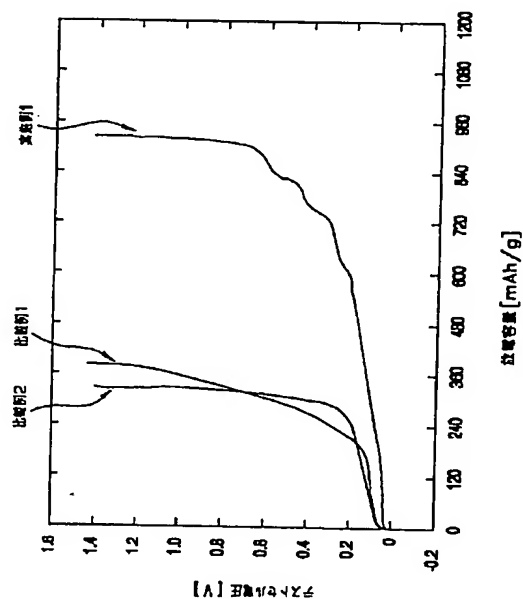
(74) 代理人 弁理士 小池 晃 (外 2 名)

(54) 【発明の名称】 負極材料及びこれを用いた非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【課題】 リチウムのドーブ・脱ドーブ能力に優れた負極材料を提供し、大きな容量を有する非水電解液二次電池を提供する。

【解決手段】 シリコン、ゲルマニウム、スズの少なくともいずれか1つと、窒素と、酸素とからなる化合物を主体とする負極2と、リチウムを含む複合金属酸化物又はリチウムを含む層間化合物を主体とする正極1と、非水電解液とからなることを特徴とする非水電解液二次電池。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 シリコン、ゲルマニウム、スズの少なくともいずれか1つと、窒素と、酸素とを含む化合物であることを特徴とする負極材料。

【請求項2】 上記化合物は、一般式 $M_xN_yO_z$ (MはSi、Ge、Snの少なくともいずれか1つの元素であり、 $x、y、z$ はそれぞれ $1.4 < x < 2.1$ 、 $1.4 < y < 2.1$ 、 $0.9 < z < 1.6$ である。)で表される化合物であることを特徴とする請求項1記載の負極材料。

【請求項3】 上記化合物は、 Si_2N_2O であることを特徴とする請求項1記載の負極材料。

【請求項4】 上記化合物は、 Ge_2N_2O であることを特徴とする請求項1記載の負極材料。

【請求項5】 上記化合物は、 Sn_2N_2O であることを特徴とする請求項1記載の負極材料。

【請求項6】 上記化合物は、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、アルミニウムの少なくともいずれか1つを含有することを特徴とする請求項1記載の負極材料。

【請求項7】 シリコン、ゲルマニウム、スズの少なくともいずれか1つと、窒素と、酸素とを含む化合物を主体とする負極と、正極と、非水電解液とを有することを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項8】 シリコン、ゲルマニウム、スズの少なくともいずれか1つと、窒素と、酸素とを含む化合物は、一般式 $M_xN_yO_z$ (MはSi、Ge、Snの少なくともいずれか1つの元素であり、 $x、y、z$ はそれぞれ $1.4 < x < 2.1$ 、 $1.4 < y < 2.1$ 、 $0.9 < z < 1.6$ である。)で表される化合物であることを特徴とする請求項7記載の非水電解液二次電池。

【請求項9】 シリコン、ゲルマニウム、スズの少なくともいずれか1つと、窒素と、酸素とを含む化合物は、 Si_2N_2O であることを特徴とする請求項7記載の非水電解液二次電池。

【請求項10】 シリコン、ゲルマニウム、スズの少なくともいずれか1つと、窒素と、酸素とを含む化合物は、 Ge_2N_2O であることを特徴とする請求項7記載の非水電解液二次電池。

【請求項11】 シリコン、ゲルマニウム、スズの少なくともいずれか1つと、窒素と、酸素とを含む化合物は、 Sn_2N_2O であることを特徴とする請求項7記載の非水電解液二次電池。

【請求項12】 シリコン、ゲルマニウム、スズの少なくともいずれか1つと、窒素と、酸素とを含む化合物は、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、アルミニウムの少なくともいずれか1つを含有することを特徴とする請求項7記載の非水電解液二次電池。

【請求項13】 上記負極は、導電剤として、炭素質材

料、金属粉、導電性ポリマーの少なくともいずれか1つを含有することを特徴とする請求項7記載の非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、リチウムをドーブ・脱ドーブ可能な負極材料に関するものであり、これを用いた非水電解液二次電池に関するものである。

【0002】

10 【従来の技術】 近年の電子技術の進歩に伴い、カメラ一体型ビデオテープレコーダー、携帯電話、ラップトップコンピュータ等の小型のポータブル電子機器が開発され、これらを使用するためのポータブル電源として、小型かつ軽量で高エネルギー密度を有する二次電池の開発が強く要請されている。

【0003】 このような要請に応える二次電池としては、理論上高電圧を発生できかつ高エネルギー密度を有するリチウム、ナトリウム、アルミニウム等の軽金属を負極活物質として用いる非水電解液二次電池が期待されている。中でも、非水電解液リチウム二次電池は、取扱

20 い性が良好で、高出力及び高エネルギー密度を達成することから、活発に研究開発が行われている。
【0004】 ところで、これらリチウム金属等の軽金属をそのまま非水電解液二次電池の負極材料として用いた場合には、充電過程において負極に軽金属がデンドライト状に析出しやすくなり、デンドライトの先端で電流密度が非常に高くなる。このため、非水電解液の分解などによりサイクル寿命が低下したり、また、過度にデンドライトが成長して電池の内部短絡が発生したりするという問題があった。

30 【0005】 そこで、そのようなデンドライト状の金属の析出を防止するため、負極にこれらリチウム金属を単にそのまま使用するのではなく、黒鉛層間へのリチウムイオンのインターカレーション反応を利用した黒鉛材料、或いは細孔中へのリチウムイオンのドーブ・脱ドーブ作用を応用した炭素質材料が使用されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、インターカレーション反応を利用した黒鉛材料では、第1ステージ黒鉛層間化合物の組成 C_6Li に規定されるように、負極容量に上限が存在する。また、ドーブ・脱ドーブ作用を応用した炭素質材料において、その微小な細孔構造を制御することは、工業的に困難であるとともに、炭素質材料の比重の低下をもたらし、単位体積当たりの負極容量の向上に対して有効な手段とはなり得ない。

50 【0007】 このような理由から、現状の炭素質材料では、今後の更なる電子機器使用の長時間化、電源の高エネルギー密度化に対応することが困難と考えられ、よりリチウムのドーブ・脱ドーブ能力に優れた負極材料の開発が望まれている。

【0008】本発明は、このような課題を解決しようとするものであり、よりリチウムのドーブ・脱ドーブ能力に優れた負極材料を提供し、より大きな容量を有する非水電解液二次電池を提供することを目的とするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、シリコン、ゲルマニウム、スズの少なくともいずれか1つと、窒素と、酸素とを含む化合物が、リチウムのドーブ・脱ドーブ能力に優れた負極材料であることを見いだした。

【0010】すなわち、本発明に係る負極材料は、シリコン、ゲルマニウム、スズの少なくともいずれか1つと、窒素と、酸素とを含む化合物であることを特徴とする。

【0011】この化合物は、一般式 $M_xN_yO_z$ (MはSi、Ge、Snの少なくともいずれか1つの元素であり、 $x、y、z$ はそれぞれ $1.4 < x < 2.1$ 、 $1.4 < y < 2.1$ 、 $0.9 < z < 1.6$ である。)で表される。この化合物の具体例としては、例えば、 Si_2N_2O 、 Ge_2N_2O 、 Sn_2N_2O が挙げられる。

【0012】また、この化合物は、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、アルミニウムの少なくともいずれか1つを含有していてもよい。

【0013】シリコン、ゲルマニウム、スズの少なくともいずれか1つと、窒素と酸素とからなる化合物では、例えばシリコンと窒素とからなるチェア型6員環からなる疑似平面が広がり、その平面間をシリコン-酸素-シリコン結合が架橋するように存在している。この層間がリチウムのドーブ・脱ドーブサイトとして、1次元のトンネル状に形成されていると考えられる。したがって、この化合物からなる負極材料は、従来の炭素質材料に比べて大きなドーブ・脱ドーブ能力を有する。

【0014】一方、本発明に係る非水電解液二次電池は、シリコン、ゲルマニウム、スズの少なくともいずれか1つと、窒素と、酸素とを含む化合物を主体とする負極と、正極と、非水電解液とからなることを特徴とする。

【0015】負極に用いる化合物は、一般式 $M_xN_yO_z$ (MはSi、Ge、Snの少なくともいずれか1つの元素であり、 $x、y、z$ はそれぞれ $1.4 < x < 2.1$ 、 $1.4 < y < 2.1$ 、 $0.9 < z < 1.6$ である。)で表される。この化合物の具体例としては、例えば、 Si_2N_2O 、 Ge_2N_2O 、 Sn_2N_2O が挙げられる。

【0016】また、この負極に用いる化合物は、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、アルミニウムの少なくともいずれか1つを含有してもよい。これにより、負極材料の導電性を向上させることができる。

【0017】また、この負極材料に、導電剤として、炭

素質材料、金属粉、導電性ポリマーの少なくともいずれか1つを含有させるとよい。

【0018】本発明に係る非水電解液二次電池は、上述したように、負極が大きなドーブ・脱ドーブ能力を有するため、大きな負極容量を得ることができ、適切な正極と組み合わせることにより大きな容量を得ることが可能となる。

【0019】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係る負極材料及び非水電解液二次電池について詳細に説明する。

【0020】本発明に係る負極材料は、シリコン、ゲルマニウム、スズの少なくともいずれか1つと、窒素と、酸素とを含む化合物であることを特徴とする。

【0021】この化合物は、一般式 $M_xN_yO_z$ (MはSi、Ge、Snの少なくともいずれか1つの元素であり、 $x、y、z$ はそれぞれ $1.4 < x < 2.1$ 、 $1.4 < y < 2.1$ 、 $0.9 < z < 1.6$ である。)で表される。

【0022】この化合物の具体例としては、例えば、 Si_2N_2O 、 Ge_2N_2O 、 Sn_2N_2O 等が挙げられる。

【0023】また、この化合物には、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム等のアルカリ金属又はアルカリ土類金属を添加してもよい。例えば、 $Si_{2-x}Al_xN_{2-x}O_{1+x}$ のように、Siの一部をAlに置換するとよい。このように、4価の元素の一部を1価や2価の他の元素に置換することにより、導電性を向上させることができる。

【0024】シリコン、ゲルマニウム、スズの少なくともいずれか1つと、窒素と酸素とからなる化合物では、例えばシリコンと窒素とからなるチェア型6員環からなる疑似平面が広がり、その平面間をシリコン-酸素-シリコン結合が架橋するように存在している。この層間がリチウムのドーブ・脱ドーブサイトとして、1次元のトンネル状に形成されていると考えられる。したがって、この化合物からなる負極材料は、従来の炭素質材料に比べて大きなドーブ・脱ドーブ能力を有する。

【0025】一方、本発明に係る非水電解液二次電池は、上述したように、シリコン、ゲルマニウム、スズの少なくともいずれか1つと、窒素と、酸素とからなる化合物を主体とする負極と、例えばリチウムを含む複合金属酸化物又はリチウムを含む層間化合物を主体とする正極と、非水電解液とからなることを特徴とする。

【0026】上述したように、この負極材料となる化合物としては、例えば、 Si_2N_2O 、 Ge_2N_2O 、 Sn_2N_2O 等が挙げられる。

【0027】また、この負極材料に導電性がない場合若しくは低い場合には、この負極材料に1価や2価の元素、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム等のアルカリ金属又はアルカリ土類金属等をドーブすることにより、導電性

を向上させてもよい。例えば、 $\text{Si}_{2-x}\text{Al}_x\text{N}_{2-x}\text{O}_{1+x}$ のように、Siの一部をAlに置換するとよい。このように、一部を他の元素に置換した材料も好適に用いることができる。

【0028】また、負極材料から負極を形成するに際して、結着剤とともに、炭素質材料、電気導電性のある金属粉、導電性ポリマー等を導電剤として加えることにより、負極材料の導電性を確保してもよい。結着剤としては、従来公知のものをいずれも使用できる。

【0029】本発明に係る非水電解液二次電池は、上述したように、シリコン、ゲルマニウム、スズの少なくともいずれか1つと、窒素と、酸素とからなる化合物を主体とする負極が、大きなドーブ・脱ドーブ能力を有する。したがって、このような負極材料を用いた非水電解液二次電池においては、従来に比べて、体積当たりのエネルギー密度を大幅に向上でき、高い負極容量を得ることができる。

【0030】ところで、この負極材料を用いて非水電解液二次電池を構成する場合、その正極は、十分なリチウムを含んでいることが好ましい。例えば、一般式 Li_xMO_2 （ただし、MはCo、Ni、Mnの少なくとも1種を表し、 $0 < x < 1$ である。）で表されるリチウム複合金属酸化物や、リチウムを含んだ層間化合物が好適に用いられる。特に、 LiCoO_2 を使用した場合には、良好な特性を発揮する。

【0031】リチウム複合金属酸化物は、リチウムの炭酸塩、硝酸塩、酸化物、あるいは水酸化物と、コバルト、マンガン、あるいはニッケル等の炭酸塩、硝酸塩、酸化物、あるいは水酸化物とを所望の組成に応じて粉碎混合し、酸素雰囲気下で600～1000℃の温度範囲で焼成することにより調整することができる。

【0032】本発明に係る非水電解液二次電池は、高容量を達成することを狙ったものであるので、上述した正極は、定常状態（例えば、5回程度充放電を繰り返した後）で、負極材料1g当たり250mAh以上の充放電容量相当分のリチウムを含むことが必要で、300mAh以上の充放電容量相当分のリチウムを含むことが好ましく、350mAh以上の充放電容量相当分のリチウムを含むことがより好ましい。なお、リチウムは、必ずしも正極材料から全て供給される必要はなく、要は電池系内に負極材料1g当たり250mAh以上の充放電容量相当分のリチウムが存在すればよい。また、このリチウム量は、電池の放電容量を測定することによって判断することとする。

【0033】本発明で用いられる非水電解液は、有機溶媒と電解質とを適宜組み合わせで調製されるが、これら有機溶媒や電解質としては、この種の電池に用いられるものであればいずれも使用可能である。

【0034】例示するならば、有機溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチル

カーボネート、メチルエチルカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、γ-ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 3-ジオキサラン、4-メチル-1, 3-ジオキサラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピルニトリル、アニソール、酢酸エステル、プロピオン酸エステル等を使用することができ、1種類を単独で用いても、2種類以上混合して使用してもよい。

【0035】電解質としては、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiCH_3SO_3 、 LiCF_3SO_3 、 LiCl 、 LiBr 等のリチウム塩を使用することができる。

【0036】

【実施例】以下、本発明を具体的な実験結果に基づいて説明する。

【0037】＜負極容量の評価＞

実施例1

まず始めに、試薬の非晶質 SiO_2 （平均粒径約10μm）と、試薬のSi（平均粒径約1μm）をモル比で1:3となるように秤量し、メノウ乳鉢で混合した。この混合物を、アルミナのボートに入れ、管状電気炉にて1450℃で5時間、窒素流量5リットル/分で熱処理した。

【0038】得られた化合物は、メノウ乳鉢で粉碎し、X線回折測定を行ったところ、回折ピークのd値（面間隔距離）及び相対強度が文献値とほぼ一致することから、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ と同定された。

【0039】次に、この $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ に、導電剤として人造黒鉛を $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$:人造黒鉛=2:1の割合で混合し、試料を作製した。この試料をアルゴンガス雰囲気中120℃にて2時間乾燥させた後、バインダーとして試料の10重量%のポリフッ化ビニリデンを加え、ジメチルホルムアミドを溶媒として混合、乾燥して負極合剤を調製した。そして、この負極合剤37mgを集電体であるニッケルメッシュとともに直径15.5mmのペレットに成型し、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 電極を作製した。

【0040】比較例1

石油ピッチを酸化して炭素前駆体を用意し、窒素雰囲気中で500℃、5時間炭化した。次いで、これをミルで粉碎し、約10gをルツボに仕込んで、窒素ガスを流量5リットル/分で流した電気炉中で、昇温速度5℃/分、到達温度1100℃、到達温度での保持時間1時間なる条件で焼成した。そして、冷却後、乳鉢で粉碎し、メッシュにて38μm以下に分級し、試料を作製した。

【0041】次に、この試料をアルゴンガス雰囲気中120℃にて2時間乾燥させた後、バインダーとして試料の10重量%当量のポリフッ化ビニリデンを加え、ジメチルホルムアミドを溶媒として混合、乾燥して負極合剤を調製した。そして、この負極合剤37mgを集電体で

あるニッケルメッシュとともに直径15.5mmのペレットに成型し、カーボン電極を作製した。

【0042】比較例2

試料として、人造黒鉛を用いた以外は、比較例1と同様に黒鉛電極を作製した。

【0043】特性評価

実施例及び比較例でそれぞれ作製された各電極に対して、対極としてリチウム金属と、セパレータとしてポリプロピレン製多孔質膜と、非水電解液としてエチレンカーボネイトとジメチルカーボネイトとの等容量混合溶媒に LiPF_6 を1mol/lの割合で溶解させたものを使用し、それぞれ直径20mm、厚さ2.5mmのコイン型テストセル（実施例1、比較例1、比較例2）を作製した。

【0044】上記構成の各コイン型テストセルに対して、以下の条件で充放電を行った。なお、本評価は、負極材料としてのリチウムのドーブ・脱ドーブ能力を評価するためのものであるため、目的とする負極材料にリチウムをドーブする過程、つまりテストセルの電圧が低下する過程を充電と呼ぶ。逆にリチウムを脱ドーブする過程、つまりテストセル電圧が上昇する過程を放電と呼ぶこととする。

【0045】充電：テストセルの電圧が0Vに達するまで1mAの定電流で充電を行い、0Vに達した後は、セル電圧を0Vに保つように電流を減少させて充電を行った。そして、電流値が20 μA を下回った時点で、充電を終了とした。

【0046】放電：0.5mAの定電流で放電を行い、セル電圧が1.5Vを上回った時点で放電を終了し、放電容量を求めた。

【0047】以下、その結果を表1及び図1に示す。

【0048】

【表1】

	放電容量 [mAh/g]	充放電効率 [%]
実施例1	930	81
比較例1	385	77
比較例2	313	70

【0049】表1及び図1の結果から、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 電極は、従来用いられている比較例1のカーボン電極と比較して大きな負極容量を示していることがわかる。また、導電剤として用いた人造黒鉛もリチウムをドーブ・脱ドーブし、電極として作用するが、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 電極を用いた実施例1では、人造黒鉛を用いた比較例2に比べ、大きな負極容量を示していることがわかる。

【0050】したがって、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 電極は、リチウムのドーブ・脱ドーブ能力に優れ、従来より用いられている負極材料よりも大きい負極容量を示すことがわかる。

【0051】＜電池特性の評価＞図2に示される外径20mm、厚み2.5mmのコイン型電池を以下に示すように作製した。

【0052】実施例2

始めに、正極ペレット1は、次のように作製した。 LiCoO_2 と、導電剤として人造黒鉛、バインダーとしてポリフッ化ビニリデンを混合し、ジメチルフォルムアミドを溶媒として加え、混練し、スラリー状の混合物を得た。この混合物を乾燥させた後、メノウ乳鉢で粉碎し、アルミメッシュとともに加圧成型し、正極ペレット1とした。

【0053】負極ペレット2には、実施例1で作製された $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 電極を用いた。

【0054】次に、図2に示すように、上記正極ペレット1及び負極ペレット2とをそれぞれ正極缶4及び負極カップ5に収納した。そして、正極ペレット1と負極ペレット2とをセパレータ3を介して積層し、電解液を注入し、ガスケット6によりかしめて、コイン型電池を作成した。電解液としては、エチレンカーボネイトと、ジメチルカーボネイトとの等容量混合溶媒に LiPF_6 を1mol/リットル溶解したものを用いた。

【0055】比較例3

負極ペレットに、比較例1で作製された石油ピッチ由来のカーボン電極を用いる以外は、実施例2と同様にしてコイン型電池を作製した。

【0056】特性評価

実施例2及び比較例3で作製されたコイン型電池に対して、0.5mAの定電流で電池電圧が3.7Vになるまで充電した。そして、1時間放置後、0.5mAの定電流で電池電圧が2.5Vになるまで放電し、放電に要する時間を測定した。その結果を表2に示す。

【0057】

【表2】

	放電時間 [時間]
実施例2	70
比較例3	29

【0058】表2の結果から、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 電極は、電池構成においても、従来用いられているカーボン電極より放電時間が長くなることが確認された。したがって、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 電極は、適切な正極を選択することにより、大きな電池容量をもつ電池を構成することが可能であることがわかる。

【0059】＜負極材料の検討＞

実施例3

アンモニアを含有させたアルゴンガス気流（500ml/分）中、870℃で試薬の GeO_2 とアンモニアを反応させ、 $\text{Ge}_2\text{N}_2\text{O}$ を得た。

【0060】得られた化合物をメノウ乳鉢で粉碎し、X線回折測定を行った。回折ピークのd値（面間隔距離）、相対強度が文献値とほぼ合致することから、得られた化合物は $\text{Ge}_2\text{N}_2\text{O}$ と同定された。

【0061】実施例1と同様に、本化合物と人造黒鉛とを2:1の割合で混合し、実施例1と同様に負極容量を評価した。

【0062】その結果、充電容量は1003mAh/g、放電容量は792mAh/gであった。

【0063】実施例4

非晶質 SiO_2 （平均粒径約10 μm ）と試薬のSi（平均粒径約1 μm ）、 Al_2O_3 粉末（平均粒径3 μm ）をモル比で23:69:4になるように秤量し、実施例1と同様に混合、熱処理を行った。

【0064】得られた化合物をメノウ乳鉢で粉碎し、X線回折測定を精密に行ったところ、回折ピークのd値（面間隔距離）、相対強度が文献値とほぼ合致することから、得られた化合物は $\text{Al}_{0.16}\text{Si}_{1.84}\text{N}_{1.84}\text{O}_{1.16}$ と同定された。

【0065】実施例1と同様に、本化合物と人造黒鉛とを2:1の割合で混合し、実施例1と同様に負極容量を評価した。

【0066】その結果、充電容量は1133mAh/g、放電容量は895mAh/gであった。

【0067】実施例5

非晶質 SiO_2 （平均粒径約10 μm ）と試薬のSi（平均粒径約1 μm ）、 MgO 粉末をモル比で10:30:1になるように秤量し、実施例1と同様に混合、熱処理を行った。

【0068】得られた化合物をメノウ乳鉢で粉碎し、X線回折測定を精密に行ったところ、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ と同様のd値、相対強度が得られ、それ以外の回折ピークは認められなかった。Mgは、実施例4の材料中のAlと同様に化合物中のSiと置換しており、その量が微量なため、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ の回折ピークのみが認められたものと考えられる。

【0069】実施例1と同様に、本化合物と人造黒鉛とを2:1の割合で混合し、実施例1と同様に負極容量を評価した。

【0070】その結果、充電容量は1147mAh/g、放電容量は934mAh/gであった。

【0071】実施例6

非晶質 SiO_2 （平均粒径約10 μm ）と試薬のSi（平均粒径約1 μm ）、 KOH をモル比で10:30:1になるように秤量し、これらを混合した。混合に際しては、まず、非晶質 SiO_2 とSiをメノウ乳鉢で混合した。 KOH は純水に溶解させ、非晶質 SiO_2 とSiの混合物と混ぜ合わせた。次いで、実施例1と同様に混合、熱処理を行った。

【0072】得られた化合物をメノウ乳鉢で粉碎し、X

線回折測定を精密に行ったところ、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ と同様のd値、相対強度が得られた。

【0073】実施例1と同様に、本化合物と人造黒鉛とを2:1の割合で混合し、実施例1と同様に負極容量を評価した。

【0074】その結果、充電容量は1050mAh/g、放電容量は770mAh/gであった。

【0075】実施例7

非晶質 SiO_2 （平均粒径約10 μm ）と試薬のSi（平均粒径約1 μm ）、 CaO 粉末をモル比で10:30:1になるように秤量し、実施例1と同様に混合、熱処理を行った。

【0076】得られた化合物をメノウ乳鉢で粉碎し、X線回折測定を精密に行ったところ、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ と同様のd値、相対強度が得られ、それ以外の回折ピークは認められなかった。Caは、実施例4の材料中のAlと同様に化合物中のSiと置換しており、その量が微量なため、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ の回折ピークのみが認められたものと考えられる。

【0077】実施例1と同様に、本化合物と人造黒鉛とを2:1の割合で混合し、実施例1と同様に負極容量を評価した。

【0078】その結果、充電容量は1254mAh/g、放電容量は884mAh/gであった。

【0079】実施例8

非晶質 SiO_2 （平均粒径約10 μm ）と試薬のSi（平均粒径約1 μm ）、 NaOH をモル比で10:30:1になるように秤量し、これらを混合した。混合に際しては、まず、非晶質 SiO_2 とSiをメノウ乳鉢で混合した。 NaOH は純水に溶解させ、非晶質 SiO_2 とSiの混合物と混ぜ合わせた。次いで、実施例1と同様に混合、熱処理を行った。

【0080】得られた化合物をメノウ乳鉢で粉碎し、X線回折測定を精密に行ったところ、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ と同様のd値、相対強度が得られた。

【0081】実施例1と同様に、本化合物と人造黒鉛とを2:1の割合で混合し、実施例1と同様に負極容量を評価した。

【0082】その結果、充電容量は1091mAh/g、放電容量は821mAh/gであった。

【0083】以上、実施例3～実施例8の電極は、実施例1と同様、大きな負極容量を示していることがわかる。このように人造黒鉛のみを負極材料として使用する場合に比べ負極容量は大きく増加し、容量の大きな電池を構成することが可能である。

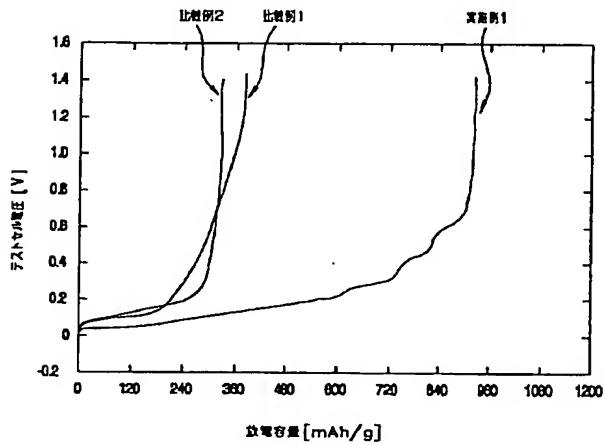
【0084】また、一般式 $\text{M}_x\text{N}_y\text{O}_z$ （MはSi、Ge、Snの少なくともいずれか1つの元素である。）の組成は、厳密に $x:y:z=2:2:1$ である必要はなく、 $1.4 < x < 2.1$ 、 $1.4 < y < 2.1$ 、 $0.9 < z < 1.6$ に入っていればよい。

【0085】

【発明の効果】以上の説明からも明らかなように、本発明によれば、リチウムのドーブ・脱ドーブ能力に優れた負極材料を得ることができ、大きな負極容量を得ることができる。また、適切な正極と組み合わせることにより、大きな容量を有する非水電解液二次電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】



【図1】本実施例で作製された負極材料の放電曲線を示す特性図である。

【図2】本実施例で作製されたコイン型電池の構成を示す断面図である。

【符号の説明】

- 1 正極、2 負極、3 セパレータ、4 正極缶、5 負極缶、6 ガスケット

【図2】

